

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/49581 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 6/02,
6/083, C03C 3/095, 3/068

SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14721

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 63 939.9 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): 3M ESPE AG [DE/DE]; Espe Platz, 82229 Seefeld
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOESCHLER, Ste-
fan [DE/DE]; Pilsensee-strasse 9 a, 82211 Herrsching (DE).
MIKULLA, Markus [DE/DE]; Hartstrasse 18, 82346
Andechs-Frieding (DE). RACKELMANN, Gabriele
[DE/DE]; Weichselbaumstrasse 10, 82205 Gilching (DE).
BAMBACH, Volker [DE/DE]; Römerstrasse 39, 79541
Lörrach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; Espe Platz,
82229 Seefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Prior-
ität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17
Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INERT DENTAL GLASS

(54) Bezeichnung: REAKTIONSTRÄGES DENTALGLAS

(57) Abstract: The invention relates to the use of ions of weakly basic oxides as linking ions for polyacids in cements, preferably polyelectrolyte cements. Suitable ions comprise elements of the scandium series, for example, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce⁴⁺ and all subsequent tri- and tetra-valent lanthanides and the ions Mg²⁺, Zn²⁺, Ga²⁺, In²⁺. The application of said ions permits a regulation of the cement reaction without surface treatment of the glass powder.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ionen schwach basischer Oxide als Vernetzerionen für Poly-säuren in Zementen, vorzugsweise Polyelektrolytzementen. Geeignete Ionen umfassen die Elemente der Scandiumreihe, beispiels-weise Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce⁴⁺ und alle folgenden drei- und vierwertigen Lanthanide, sowie die Ionen Mg²⁺, Zn²⁺, Ga²⁺, In²⁺. Der Einsatz derartiger Ionen erlaubt eine Einstellung der Zementreaktion ohne Oberflächenbehandlung des Glaspulvers.

WO 02/49581 A1

BEST AVAILABLE COPY



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Reaktionsträges Dentalglas

Die Erfindung betrifft die Verwendung von reaktionsträgen Gläsern in Dentalmassen, insbesondere Dentalzementen, vorzugsweise Polyelektrolyt-
5 zementen, die ohne eine Vorbehandlung der Glaspulveroberfläche eingesetzt werden können.

Gläser werden im Dentalbereich insbesondere im Bereich der Füllungs-
materialien, sowie der Befestigungszemente und -composite für Kronen,
Brücken und Inlays verwendet.

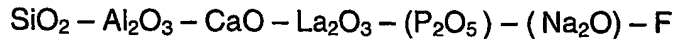
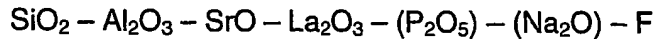
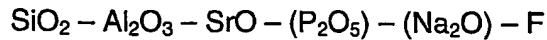
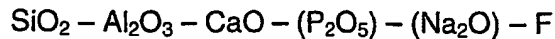
10 Reaktive Gläser, d.h. Gläser, die an einer chemischen Reaktion teilnehmen, kommen in sogenannten Polyelektrolytzementen, insbesondere Glasionomerzementen zum Einsatz.

Solche Polyelektrolytzemente umfassen üblicherweise drei Bestandteile, eine Polysäure, insbesondere eine Carbonsäure-haltige Substanz, vorzugsweise
15 in flüssiger Form, ein Glaspulver und Wasser. Werden die drei Komponenten vereinigt und miteinander gemischt, kommt es zur Reaktion unter Bildung eines über die Zeit aushärtenden festen Körpers (Zementreaktion).

Bei der Herstellung von Gläsern, die insbesondere in Glasionomerzementen verwendet werden, kommen verschiedene Rohstoffe zum Einsatz. Dies sind
20 zum einen Oxide, wie SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fluoride, wie CaF_2 , SrF_2 , Kryolith, Hydroxide, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, Phosphate, wie AlPO_4 , P_2O_5 oder Calciumphosphate. Es können aber auch Silikate, wie Mullit oder Karbonate, wie Na_2CO_3 , CaCO_3 oder andere mineralische natürliche Rohstoffe verwendet werden. Prinzipiell können alle Rohstoffe auch in kristallwasserhaltiger Form
25 eingesetzt werden.

In Dentalgläsern ist oftmals ein beträchtlicher Anteil des Sauerstoffes durch Fluor ersetzt. Dies wird durch Anfügen des Elementsymbols F für Fluor in der Beschreibung des Glassystems gekennzeichnet.

Demnach können Gläser für Glasionomerzemente üblicherweise einem der
30 folgenden Systeme zugeordnet werden, wobei P_2O_5 und Na_2O in einigen Fällen wenig oder gar nicht vorhanden sind:



5

Bei den Gläsern, die in Dentalzementen eingesetzt werden handelt es sich im allgemeinen um Fluoroaluminosilicatgläser. Die Säurelöslichkeit des Glases ist für seine Verwendung als Bestandteil eines Polyelektrolytzements Voraussetzung. Eine säurelösliche Glasstruktur entsteht dann, wenn

10 Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt wird. Das Ersetzen von Silizium durch Aluminium ist jedoch nur bei Anwesenheit von basischen Oxiden möglich, um einen Ladungsausgleich für das 3-wertige Aluminium-Ion auf Plätzen des 4-wertigen Silizium-Ions zu schaffen.

Bei Zugabe der Polysäuren und Wasser wird die Glasstruktur aufgebrochen

15 und insbesondere die Ionen mit netzwerk wandelnden Eigenschaften als sogenannte Vernetzerionen zumindest teilweise freigesetzt.

Die Vernetzung äußert sich in einer über die Zeit zunehmenden Aushärtung des Zementes. Alle mindestens zweiwertigen basischen Ionen, aber auch das Al^{3+} ist zur Ausbildung solcher polymeren Strukturen in der Lage.

20 Man unterscheidet üblicherweise zwischen der Verarbeitungszeit – dem Zeitpunkt bis zu dem eine Verarbeitung des noch pastösen Zementmasse durch den Zahnarzt möglich ist, und der Aushärtungszeit – dem Zeitpunkt, ab dem eine Nachbearbeitung mit rotierenden Zahnarztinstrumenten möglich wird.

25 Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Gläser, die als Vernetzerionen beispielsweise Ca^{2+} und Al^{3+} enthalten, unbehandelt zu reaktiv sind und wegen zu hoher Löslichkeit zu schnell mit der Polysäure abbinden, so dass der sich bildende Dentalzement nicht vernünftig verarbeitet werden kann.

Es besteht zwar die Möglichkeit, durch Verringerung des Calciumanteils im

30 Glas den Auflösungsprozess zu verlangsamen; es hat sich jedoch gezeigt,

- dass sich bei einem zu geringen Anteil basischer Oxide, wie CaO oder SrO, die in Lösung gehen können, die Festigkeitseigenschaften des Zements auf Grund nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehender Ionen verschlechtern. Dies bedeutet, dass für den Zahnarzt eine nur sehr kurze
- 5 Zeit zur Verfügung steht, die Füllungsmasse zu mischen und zu applizieren. Gleichzeitig hat er den Nachteil in Kauf zu nehmen, sehr lange darauf warten zu müssen, bis er mit der Nachbearbeitung des Zementes beginnen kann. Dies ist konträr zu den Anforderungen, die ein Zahnarzt an einen Dentalzement stellt.
- 10 Der Zahnarzt benötigt üblicherweise eine Verarbeitungszeit von 1 bis 4 min und ein Aushärtezeit von 5 bis 8 min. Die Bestimmung der Aushärtezeit erfolgt üblicherweise nach ISO 9917 (First Edition) Teil 7.3. Die Verarbeitungszeit und die Aushärtezeit lassen sich mit einem Viskosimeter ermitteln, wie es in der EP 0 023 013 A beschrieben ist.
- 15 Um die gewünschten Verarbeitungseigenschaften des Zementes zu erreichen, also genügend Zeit zum Verarbeiten und möglichst wenig Zeit bis zur vollständigen Aushärtung zu haben, ist es üblich, die Glaspulver nach dem Mahlprozess einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen, wie es beispielsweise in Clinical Materials 12, 113 – 115 (1993) oder der DE 29 29 121 A
- 20 (EP 0 230 113 A) beschrieben wird. Hierbei werden die zusammensetzungsbedingt zu schnell reagierenden Gläser durch Verarmung ihrer Oberfläche an reaktiven Ionen in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit auf das gewünschte Maß eingestellt.
- In der EP 0 023 013 A wird die Verwendung eines Calciumaluminiumfluoro-
- 25 silikatglas-Pulvers für Glasionomerezemente beschrieben, dem weitere Oxide dann zugesetzt werden dürfen, wenn sie die Eigenschaften des Glases nicht beeinträchtigen. Gemäß Beschreibung muss die Oberfläche des Glases deaktiviert werden, um ein brauchbares Glas für einen Dentalzement zu erhalten. Das Deaktivieren stellt einen Vorgang dar, in dem die Reaktions-
- 30 geschwindigkeit eines Glaspulvers mit einer Säure durch eine Oberflächenbehandlung verzögert wird und somit die gewünschten Verarbeitungszeiten des Zementes eingestellt werden.

Das Deaktivieren der Oberfläche kann auch durch andere verhältnismäßig aufwendige Oberflächenbehandlungen, wie durch Beschichtung der Oberfläche, beispielsweise mit einem Polymer, erfolgen.

- 5 In der EP 0 023 013 A geschieht dies mittels einer chemischen Behandlung der Pulveroberfläche. Es resultiert ein Zement mit günstigen Verarbeitungszeiten, bei gleichzeitig unverändert günstigen mechanischen Werkstoffkenngrößen.

Diese Oberflächenbehandlung der Gläser stellt allerdings einen aufwendigen Verfahrensschritt dar.

- 10 Außerdem kann es während der Wasch- oder Temperungsprozessen zu Pulveragglomerationen kommen, die sich nachteilig auf die Zement-eigenschaften auswirken.

- Aus DE 38 06 448 A ist ein Glas für einen Knochenzement bekannt, das die Elemente Si, Al, Ca, Sr, F, Na und P umfasst und durch einen Zusatz von
15 La_2O_3 röntgensichtbar gemacht werden kann. Es wird hervorgehoben, dass die Menge an Zusätzen die Eigenschaften nicht beeinträchtigen darf.

Das in der DE 38 04 469 A beschriebene Glaspulver ist im wesentlichen frei von Alkaliionen und Erdalkaliionen – ausgenommen Strontium, das in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden soll.

- 20 In der DE 20 65 824 B2 ist ein Fluoraluminiumsilicatglaspulver für selbsthärtende medizinische Zemente beschrieben

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Glas für einen Dentalzement, insbesondere ein reaktives Glas für einen Polyelektrolyt-zement bereitzustellen, dass einfach herzustellen ist.

- 25 Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, das Glas direkt nach dem Mahlprozess ohne Anwenden von aufwendigen Prozessen, wie Oberflächenbehandlung, Säurewaschen, Beschichten und/oder Tempern direkt zu verwenden. Die Reaktivität und damit die Verarbeitungs- und Aushärtezeit hängen dann nur von Glaszusammensetzung und der Kornverteilung ab und
30 sind auf einfache Weise reproduzierbar herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch eine Dentalmasse, enthaltend ein Glas, wie es in den Ansprüchen beschrieben ist, und die Verwendung bestimmter Ionen als Vernetzerionen in einem Glas, gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind auch härtbare Massen, insbesondere
5 Zemente, insbesondere Polyelektrolytzemente, die diese Gläser enthalten.

Unter Vernetzung im Sinne der Erfindung ist eine Reaktion zu verstehen, bei der Polysäuren und mindestens zweiwertige Ionen in einer Chelatbildungsreaktion, vorzugsweise einer Säure-Base-artigen Reaktion, miteinander wechselwirken und zur Ausbildung eines polymeren Netzwerkes führen.

10 In der vorliegenden Erfindung sind unter den genannten Füllungs- und Befestigungsmaterialien im wesentlichen Zemente, und insbesondere Polyelektrolytzemente zu verstehen. Demnach handelt es sich bei dem beschriebenen Glas vorzugsweise um einen reaktiven Bestandteil und keinen klassischen Füllstoff, im Gegensatz zu den im Compositbereich
15 eingesetzten Gläsern, die reine Füllstoffe sind und nicht an einer Reaktion teilnehmen.

Gläser für Zemente enthalten im allgemeinen stark basische Ionen, wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} . Es hat sich nun gezeigt, dass durch
20 vollständiges oder teilweises Ersetzen der stark basischen Ionen durch schwach basische Ionen, wie Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} wie $\text{Ce}^{3+/4+}$ oder andere 2, 3, 4-wertige Ionen der Lanthanidreihe und/oder Ga^{2+} oder In^{2+} , Gläser erhalten werden, die mit Polysäuren wesentlich langsamer abbinden.

Mit solchen Gläsern lassen sich überraschenderweise Dentalzemente herstellen, die im wesentlichen ohne übliche Oberflächenbehandlung der
25 Glaspulver ein Abbindeverhalten aufweisen, welches vom Zahnarzt gewünscht wird. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Abbindezeiten in einem weiten Bereich über die Glaszusammensetzung eingestellt werden können.

Die Erfindung weist dabei folgende Vorteile auf:

Durch Ersetzen der stark basischen Ionen, wie Ca^{2+} , Sr^{2+} durch die schwach
30 basischen Ionen Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} $\text{Ce}^{4+/3+}$ und andere 2, 3, 4-wertiger Ionen der Lanthanidreihe in Gläsern, die in Dentalzementen eingesetzt werden, ist eine

kontrollierte Abbindereaktion des Dentalzements, insbesondere eines Glas-ionomerezements erreichbar, ohne, dass das Glas vor seinem Einsatz im Zement, beispielsweise durch Säurewaschung und/oder Tempem oberflächenbehandelt werden muss. Der Vorteil liegt neben der einfacheren
5 Herstellung auch in der besseren Reproduzierbarkeit der Verarbeitungs- und Aushärtezeit. Obwohl diese Zeiten nicht durch eine Oberflächenbehandlung eingestellt werden, erhält man überraschenderweise den gewünschten Abbindeverlauf, nämlich einen verhältnismäßig schnellen Übergang von einem Zustand, in dem der Zement noch verarbeitet werden kann zu einem
10 Zustand, bei dem die Aushärtung beginnt und keine sinnvolle Verarbeitung mehr möglich ist.

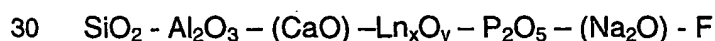
Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass Dentalmassen bzw. Zemente, in denen diese genannten Gläser eingesetzt werden, die gleichen oder teilweise sogar verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, als
15 Zemente, in denen Gläsern eingesetzt werden, deren Reaktivität durch Säurewaschung herabgesetzt wurde.

Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zemente hydrolytisch beständig gegenüber Wasser sind.

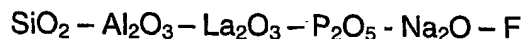
Insbesondere bei Gläsern, die neben Al und Si, nur Y und/oder La enthalten
20 bzw. nur kleinere Mengen an stärker basisch reagierenden Ionen, wie Ca^{2+} oder Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ enthalten, wurden diese Eigenschaften gefunden.

Weiterhin kann ein Teil des Sauerstoffes durch Fluor ersetzt werden, was einerseits die Schmelzbarkeit des Glases und andererseits das
25 Abbindeverhalten des Zements verbessert sowie das Freisetzen von Fluoridionen zur Sekundärkariesprophylaxe ermöglicht.

Die bisher bekannten Systeme der Zemente werden also um folgende Systeme erweitert.



- Ln_xO_y steht für ein Oxid der Elemente Sc, Y, La bis Lu. x und y können dabei Werte von 1, 2 oder 3 annehmen. Die in Klammern gesetzten Oxide werden nur in geringem Umfang, gegebenenfalls gar nicht eingesetzt, da sie die Reaktion deutlich beschleunigen würden. So beschreibt die DE 20 65 824 A
- 5 ein Glas des Systems



mit einem Na_2O Gehalt von ca. 12 Gew.-%.

- Versuche haben gezeigt, dass mit diesem Glaspulver nur nach einem mehrstündigen Tempern bei 400 °C die Abbindegeschwindigkeit mit
- 10 Polysäuren in einen handhabbaren Bereich gebracht werden kann (vgl. Vergleichsbeispiel 4). Dies ist vermutlich auf den hohen Anteil eines stark basischen Oxides, in diesem Fall Na_2O , zurückzuführen. Ein weiterer Nachteil eines hohen Na_2O -Anteils ist die erhöhte Wasserlöslichkeit des resultierenden Zements.

- 15 Es wurde außerdem gefunden, dass die beschriebenen Gläser in einem weiten Zusammensetzungsbereich im wesentlichen keine Phasentrennungs- oder Kristallisationseffekte aufweisen.

- Es ist zu erwarten, dass die Reproduzierbarkeit der Abbindegeschwindigkeit des die Gläser enthaltenden Zements sich bei klaren Gläsern gegenüber
- 20 entmischten, also trüben Gläsern verbessert, da deren Phasenbestand nicht von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt.

- Die Gläser enthalten vorzugsweise neben den üblichen Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , und Na_2O im wesentlichen schwach basische und/oder amphoter reagierende Ionen, die während der Zementreaktion als Vernetzer-
- 25 ionen wirken.

Bevorzugt sind schwach basische 3- und 4-wertige Ionen und besonders bevorzugt die Ionen Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , $\text{Ce}^{4+/3+}$ und alle folgenden 3- und 4-wertigen Ionen der Lanthanidreihe.

- Zu den schwach basischen bzw. amphoter reagierenden Ionen gehört nach
- 30 herrschender Lehrmeinung auch das Al^{3+} . Dieses nimmt jedoch bei den Gläsern eine Sonderstellung ein. Aluminium ist in erster Linie für die

Säurelöslichkeit der Glasstruktur verantwortlich und wirkt erst in zweiter Linie als Vernetzerion. In den für Dentalzementen geeigneten Gläsern nimmt Aluminium im Gegensatz zu den oben genannten 3- und 4-wertige Ionen, die als Netzwandler fungieren, die Aufgabe eines Netzwerkbildners wahr.

- 5 Die verwendeten Gläser weisen üblicherweise eine BET-Oberfläche von 1 bis $15 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 2 bis $8 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Die Gläser haben ferner eine mittlere Korngröße (d_{50} -Wert) von 0,01 bis $20 \mu\text{m}$, vorzugsweise 1 bis $5 \mu\text{m}$.

- Vorzugsweise ist in dem verwendeten Glas ein Anteil von 0 bis 25 Gew.-% des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist, besonders bevorzugt von 8 bis 18 Gew.-%.
- 10

- Zur Definition des Begriffes Basizität wird üblicherweise der pK_B -Wert herangezogen. Als Grenze zwischen schwach und stark basisch kann ein pK_B von 1 angegeben werden. Beispielsweise wird der pK_B von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in
- 15 R. C. Weast: CRC Handbook of Chemistry and Physics mit einem Wert von 1 angegeben, während $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ohne Zahlenwertangabe als stark basisch eingestuft wird.

- Als schwachbasisch im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Oxide oder Hydroxide, die in wässrigen Lösungen nur zu einem verhältnismäßig
- 20 geringen Anteil dissoziieren.

Zur Basizität können folgende Aussagen gemacht werden:

- Vom Sc über das Y steigt die Basizität zum La an. La ist im Vergleich zu Sr, Ba oder Na und K als schwach basisch einzustufen. Gleichzeitig nimmt die Basizität vom La zum Lu wieder ab, so dass die Basizität des Luthetiums
- 25 etwa mit der von Yttrium zu vergleichen ist (Lanthanidenkontraktion).

Somit können sämtliche Oxide und Hydroxide der Sc-Reihe als schwach basisch im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet werden.

- Die Elemente der 1. Hauptgruppe vom Li bis zum Cs und die Elemente der zweiten Hauptgruppe vom Mg bis zum Ba sind im Sinne der vorliegenden
- 30 Erfindung als nicht schwach basisch reagierend einzustufen.

Neben der Basenstärke spielt vermutlich, wie bereits ausgeführt, auch die höhere Feldstärke dieser Ionen eine gewisse Rolle. Diese bedingt, dass die beschriebenen Ionen in der Glasstruktur stärker verankert sind und somit langsamer herausgelöst werden.

- 5 Mit Polysäure im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polyelektrolyt gemeint, der ein Polymer mit ionisch dissoziierbaren Gruppen aufweist, die Substituenten der Polymerkette sein können und deren Zahl so groß ist, dass die Polymeren zumindest in ihrer (partiell) dissoziierten Form wenigstens teilweise wasserlöslich sind. Hierfür sind insbesondere Substituenten wie
- 10 z.B. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{OPO}(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_2(\text{OH})$, geeignet. Besonders bevorzugt sind organische Polysäuren (DE 20 61 513 A), wie Polymere und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure (EP 0 024 056 A), Itaconsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Vinylphosphonsäure (EP 0 340 016 A; GB 22 91 060 A). Daneben können beim Vorliegen mehrerer Polyelektrolyte auch
- 15 wasserunlösliche Polyelektrolyte im Polyelektrolytzement vorliegen. Voraussetzung ist lediglich, dass mindestens einer der Polyelektrolyte wenigstens teilweise wasserlöslich ist.

Die Polyelektrolyten sollen mit der Glaskomponente im Sinne einer Chelatbildungsreaktion und/oder einer Säure-Base-Reaktion/Neutralisationsreaktion, reagieren können.

20

Der Polyelektrolytzement enthält den wenigstens teilweise wasserlöslichen, in den Festzustand überführbaren Polyelektrolyten, vorzugsweise zu einem Anteil von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%.

- 25 Bei den Polyelektrolytzementen ist der Zusatz von Chelatbildnern zur Einstellung einer geeigneten Abbindung von besonderer Bedeutung (DE 23 19 715 A). Dafür kommen zahlreiche Verbindungen in Frage, vor allem solche, die Chelatbildungen ausbildende Hydroxy- oder Carboxylgruppen oder beide enthalten. Besonders hervorragende Ergebnisse wurden mit Weinsäure oder
- 30 Citronensäure, insbesondere mit einem Gehalt von 5 Gew.-%, erzielt. Auch der Zusatz in Form eines Metallchelats zeigt den gewünschten Effekt.

In den Polyelektrolytzementen befindet sich 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% einer derartigen Verbindung, vorzugsweise Weinsäure:

Ferner kann der Polyelektrolytzement Hilfsstoffe, wie Farbstoffe, Pigmente, Röntgenkontrastmittel, Fließverbesserer, Thixotropiemittel, Polymere
5 Verdickungsmittel oder Stabilisatoren, aufweisen.

Übliche Füllstoffe für Dentalwerkstoffe sind beispielsweise Glas- und Quarzpulver, Kunststoffpulver, pyrogene hochdisperse Kieselsäuren sowie Mischungen dieser Komponenten.

Diese sonstigen Zusätze sind in den erfindungsgemäßen Polyelektrolyt-
10 zementen üblicherweise zu 0 bis 60 Gew.-% enthalten.

Die genannten Füllstoffe können auch durch eine Oberflächenbehandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch die Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophobiert sein.

Prinzipiell sind die erwähnten Glaszusammensetzung auch geeignet, in
15 Monomer-modifizierten Zementen eingesetzt zu werden.

Ein Anteil von 20 bis 70 Gew.-% vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% an schwach basischen Oxiden im Glas hat sich als günstig erwiesen.

Der erfindungsgemäße Zement enthält gegebenenfalls stark basische Oxide mit einem Anteil im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich
20 von 0 bis 10 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Zement weist vorzugsweise eine Biegefestigkeit im Bereich von mindestens 25 MPa bis 35 MPa auf, besonders bevorzugt von größer 45 MPa, gemessen nach ISO 4049.

Die Verarbeitungszeit des Zements, die mit einem Viskosimeter ermittelt
25 wird, beträgt 1 bis 4 min, besonders bevorzugt 2 bis 3 min. Die Aushärtezeit beträgt 3 bis 10 min, besonders bevorzugt 4 bis 8 min.

Im folgenden werden bevorzugte Zusammensetzungen der Gläser angegeben.

Neben den bereits erwähnten schwach basischen Oxiden der Scandiumreihe
30 können die Gläser noch Oxide der 4. Und 5. Nebengruppe enthalten. Auch

kann das Aluminiumoxid teilweise oder vollständig durch Bor- oder Galliumoxid ersetzt werden. Die Schmelzbedingungen können durch Zugabe von Oxiden der 1. Hauptgruppe, Phosphat und/oder basischen Oxiden der 2. Hauptgruppe oder ZnO positiv beeinflusst werden.

- 5 Die in der Tabelle durch „+“ von einander abgegrenzten Oxide können erfindungsgemäß auch nur einzeln vorliegen. Entscheidend ist der jeweilige Gewichtsanteil der Gruppe am Glas.

Oxid	Anteil
$Y_2O_3 + La_2O_3 + \text{andere Lanthanid-oxide}$	30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%
$B_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3$	5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35
$SiO_2 + GeO_2 + SnO$	10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%
P_2O_5	0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%
$MgO + CaO + SrO + ZnO + BaO$	0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%
$Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O$	0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%
$TiO_2 + ZrO_2 + HfO_2$	0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-%
$V_2O_5 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-%,

An Stelle des Bestandteils „Y₂O₃+ La₂O₃+ andere Lanthanidoxide“ kann auch Sc₂O₃ in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-% enthalten sein kann. Umfasst sind auch Glaszusammensetzungen, in denen Sc₂O₃ neben obigem Bestandteil in vergleichsweise kleiner Menge
5 zusätzlich enthalten ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele näher beschrieben:
Keines der Gläser der Beispiele wurde vor seiner Umsetzung mit einer Polysäure mit einer anorganischen Säure behandelt, die zu einer Verarmung
10 der Oberfläche der Gläser an reaktiven Ionen führt (Säurewaschung).

Glasherstellung:

Gläser mit folgenden oxidischen Zusammensetzungen (in Gew.-%) wurden bei Temperaturen im Bereich von 1300 bis 1600 °C über einen Zeitraum von
15 30 min bis 5 h geschmolzen. Mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 4 betrug der Fluorgehalt 12 bis 14 Gew.-% in der Einwaage.

In Vergleichsbeispiel 4 wurde ein Glas gemäß DE 20 65 824 A1 unter Verwendung folgender Zusammensetzung geschmolzen:

9,5 g SiO₂, 10,0 g Al₂O₃, 7,6 g Na₃AlF₆, 9,4 g LaF₃, 7,3 g AlPO₄. In der
20 Tabelle ist hierzu die oxidische Zusammensetzung angegeben.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
SiO ₂	20	19	20	17	32	27	13	21	19	20	18	46	23	17	26	29
Sc ₂ O ₃																
Y ₂ O ₃	36		58		20	41	50	46	49					48		30
La ₂ O ₃		48		63	20					34			22,5		23	
CaO		7								16	47			3	16	
SrO												17				
Al ₂ O ₃	44	26	22	20	28	32	37	28	26	29	34	35	36	26	30	27

P ₂ O ₅									6				10		5	
ZrO ₂								5								
Na ₂ O		1								1	1	2	8,5	6		1
Li ₂ O																13

Mahlung

- Von dem erhaltenen Glasgranulat wurden 60 bis 80 g in einer Achat-schwingmühle (Fa. Siebtechnik, Mahlgefäß, 100 ml, 910 U/min) mit einer Dauer von 40 bis 50 min trocken gemahlen. Die erhaltenen Glaspulver wiesen eine mittlere Korngröße im Bereich von 3 bis 6 µm bei einer spezifischen Oberfläche von 1,8 bis 2,5 m²/g auf.

Beispiel 6:

- 10 Glasbeispiel 6 wurde zusätzlich mit einer Rührwerkskugelmühle nass gemahlen. Es wurde ein Aluminiumoxidgefäß (500 ml) mit 50 g Glaspulver 200 ml H₂O und 100 g Zirkonoxidskugeln (D=0,8 mm) gefüllt und 6 h mit einer gelochten Zirkonoxidscheibe gemahlen. Es ergab sich eine mittlere Korngröße von 1,5 µm und eine spezifische Oberfläche von 10,5 m².

15

Zemente

- Die Zemente wurden unter Mischen der erhaltenen Glaspulver mit Poly-säuren hergestellt. Dabei kam eine ca. 45 %ige Polyacrylsäure (Molekül-gewicht 20000 bis 30000) eine ca. 45 %ige Polyacrylmaleinsäure (Molekül-gewicht ca. 40000 bis 60000) und eine ca. 55 %ige Polyvinylphosphonsäure (Molekül-gewicht ca. 20 000) zum Einsatz.

- Die Abbindung wurde zum einen in Anlehnung an ISO 9917, zum anderen mit dem in der EP 0 023 013 A1 beschriebenen Viskosimeter bestimmt. In allen Fällen wurde eine Temperierung der Proben auf 28 °C durch den Versuchsaufbau gewährleistet. Biegefestigkeiten wurden im Dreipunktbiege-versuch an 2x2x25 mm Zementproben nach ISO 4049 bestimmt.

25

Ergebnisse:Zement 1:

Glas 1 wurde sowohl mit einer Polyacryl- als auch einer Polyacrylmaleinsäure im P:F von 3:1 gemischt.

	Polyacrylsäure	Polyacrylmaleinsäure
Viskosimeter (Verarbeitungszeit)	3:30 /	3:50
Viskosimeter (Aushärtezeit)	9:10	9:00
ISO 9117	8:30	7:30
Biegefestigkeit [MPa]	39,4	31,8

Zement 6:

Glas 6 wurde mit Polyacrylsäure (45 %ig) im P:F von 2,0:1 umgesetzt.

	Trockenmahlung	Rührwerkskugelmahlung
Viskosimeter (Verarbeitungszeit)	5:00	2:10
Viskosimeter (Aushärtezeit)	12:00	7:45
ISO 9117	10:30	4:00
Biegefestigkeit	27,9 MPa	41,5 MPa

Glas V6:

Das Glas wurde einmal unbehandelt und einmal nach 6-stündiger Temperung bei 400 °C in einem Umluftofen (Fa. Heraeus) mit Polyacrylsäure umgesetzt.

	unbehandelt	getempert
Viskosimeter (Verarbeitungszeit)	nicht bestimmbar	1:50
Viskosimeter (Aushärtezeit)		5:20
ISO 9117	nicht bestimmbar	5:00
Biegefestigkeit	nicht bestimmbar	37,4 MPa

5

Weitere Zementbeispiele:

Glas	2	3	4	5	7	8	9	V1	V2	V3	V4	V5	V7
P:F	3:1	3:1	3:1	3:1	3,5:1	4:1	4:1	3:1	3:1	3:1	3:1	4:1	4:1
Viskosimeter (Verarbeit.-zeit)	1:30	2:50	2:40	3:20	4:00	3:50	2:50	0:45	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0
Viskosimeter (Aushärtezeit)	3:50	8:20	5:20	7:40	9:10	8:50	6:45	1:30	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0
ISO 9917	4:00	7:15		5:00	8:30	7:40	6:00	1:00	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0	<1:0
Dreipunkt- biegefestigkeit	37,4	41, 6		34,8	35,6	32,9	43,9	-	-	-	-	-	-

Die bei den in den Beispielen 1 bis 9 erhaltenen Zementen ermittelten Abbindezeiten liegen alle im bevorzugten Bereich, mit Ausnahme des Glases 6, das nur trocken gemahlen wurde.

Der Zement gemäß Vergleichsbeispiel 1 bindet vermutlich bedingt durch den hohen Ca-Anteil zu rasch ab. Bei den Zementen gemäß den Vergleichs-

beispielen 2 und 3 waren Messung bedingt durch zu schnelles Abbinden nicht mehr möglich.

Bei den Messungen mit dem Viskosimeter entspricht die erste Zeitangabe der Verarbeitungszeit, die zweite Zeitangabe der Aushärtungszeit. Die
5 Zeitangaben beziehen sich auf Minuten. Das P:F-Verhältnis ist als Gewichtsverhältnis angegeben.

Die erfindungsgemäßen Zemente werden üblicherweise in Behältnissen abgepackt in den Handel gebracht. Hierbei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Komponenten des Zementes so vorliegen, dass keine ungewollte
10 Reaktion vor dem bestimmungsgemäßen Gebrauch erfolgt. Die Behältnisse weisen üblicherweise mindestens zwei von einander getrennte Kammern auf. Geeignete Behältnisse sind beispielsweise in der WO 00/30953 A oder der EP 0 783 872 A beschrieben.

Geeignete Behältnisse sind Mischkapseln und verschließbare dosenförmige
15 Hohlkörper, wie Schraubdeckelgläser. Je nach Anwendungsbereich können die Zemente auch in Kapseln abgepackt werden.

Patentansprüche

1. Dentalmasse, umfassend ein Dentalglas gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung:

Oxid	Anteil
$Y_2O_3 + La_2O_3 +$ andere Lanthanidoxide	30 bis 80 Gew.-%
$B_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3$	5 bis 50 Gew.-%
$SiO_2 + GeO_2 + SnO$	10 bis 50 Gew.-%
P_2O_5	0 bis 18 Gew.-%
$MgO + CaO + SrO + ZnO + BaO + Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O$	0 bis 10 Gew.-%
$TiO_2 + ZrO_2 + HfO_2$	0 bis 10 Gew.-%
$V_2O_5 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	0 bis 10 Gew.-%

5

wobei an Stelle des Bestandteils $Y_2O_3 + La_2O_3 +$ andere Lanthanidoxide auch Sc_2O_3 in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-% enthalten sein kann.

2. Dentalmasse nach Anspruch 1, umfassend ein Dentalglas gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung:

10

Oxid	Anteil
$Sc_2O_3 + Y_2O_3 + La_2O_3 +$ andere Lanthanidoxide	30 bis 60 Gew.-%
Al_2O_3	15 bis 40 Gew.-%
SiO_2	15 bis 50 Gew.-%
P_2O_5	0 bis 2
$MgO + CaO + SrO + ZnO + BaO$	0 bis 8 Gew.-%
$Li_2O + Na_2O + K_2O + Rb_2O + Cs_2O$	0 bis 2 Gew.-%

$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	0 bis 4 Gew.-%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	0 bis 4 Gew.-%

wobei an Stelle des Bestandteils $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ andere Lanthanidoxide auch Sc_2O_3 in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-% enthalten sein kann.

3. Dentalmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Glas
5 im wesentlichen ein Dreistoffsystem ist.
4. Dentalmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei ein Anteil von 0 bis 25 Gew.-% des Sauerstoffs im Dentalglas durch Fluor ersetzt ist.
5. Dentalmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das
10 Dentalglas in Pulverform mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 1 bis 15 m^2/g vorliegt.
6. Dentalmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Dentalglas eine mittlere Korngröße im Bereich von 0,01 bis 10 μm aufweist.
- 15 7. Dentalmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Oberfläche des Dentalglases zur Einstellung der Abbindezeit nicht oberflächenbehandelt wurde, beispielsweise durch Waschen mit Säure, Oberflächenbeschichten und/oder Tempern.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung eines Dentalglases wie es in einem der vorstehenden Ansprüche beschrieben ist, umfassend die Schritte a) Bereitstellen der oxidischen Substanzen, b) Mischen der oxidischen Substanzen, c) Schmelzen der Mischung aus Schritt b), d) Abschrecken der Schmelze zu einem Festkörper, e) Mahlen des Festkörpers aus Schritt d) zu einem Glaspulver, wobei das Glaspulver aus Schritt d) vor
25 dem Einsatz in einem Dentalzement nicht mit Säure behandelt wird.

9. Verwendung eines Dentalglases wie es in einem der vorstehenden Ansprüche beschrieben ist zur Herstellung eines Zements, wobei die Oberfläche des Glases nicht oberflächenbehandelt wurde.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem Zement um einen Polyelektrolytzement handelt.
11. Dentalzement, umfassend A) mineralischen Feststoff in einer Menge von 50 bis 90 Gew.-%, B) Wasser in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% und C) Polysäure in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, wobei der mineralische Feststoff ein Dentalglas umfasst, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 beschrieben ist.
12. Dentalzement nach Anspruch 11, wobei in Komponente A) der Füllstoff in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-% vorliegt.
13. Dentalzement nach Anspruch 12, wobei der Füllstoff gewählt ist aus Quarz, Gläser, Aluminiumoxid, mineralische Pulver, wie Feldspäte oder Kaolin und/oder Kunststoffpulver.
14. Dentalzement nach einem der Ansprüche 11 bis 13 mit einer Biegefestigkeit von mindestens 25 MPa, gemessen nach ISO 4049.
15. Behältnis mit mindestens zwei Kammern, enthaltend einen Dentalzement nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die fließfähigen Bestandteile von den festen Bestandteilen getrennt sind.
16. Behältnis nach Anspruch 15 in Form einer Mischkapsel.
17. Verwendung von Ionen schwach basisch reagierender Oxide in Gläsern, die eine Zementreaktion mit einer Polysäure eingehen können, zum Vernetzen der Polysäure.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei die Oxide in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% eingesetzt werden.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, wobei die Oxide einen pK_B -Wert von > 1 aufweisen.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Ionen der Oxide gewählt sind aus Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} und allen folgenden drei- und vierwertigen Lanthaniden sowie Ga^{2+} und/oder In^{2+} .
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 01/14721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/02 A61K6/083 C03C3/095 C03C3/068

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 772 436 A (TYSZBLAT MICHELE) 20 September 1988 (1988-09-20) column 3, line 45-48 column 4, line 1-4 column 5, line 12-19 column 6, line 60-65 column 7, line 60-67 ----	1-7, 17-20
X	US 5 849 068 A (BAYER GERHARD ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) column 6, line 66 -column 7, line 42 ----- -/--	1-8, 17-20



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/14721

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 29 121 A (ESPE PHARM PRAEP) 12 February 1981 (1981-02-12) cited in the application page 3, paragraphs 1,3 page 4, paragraphs 2,3 page 7, paragraph 2 page 9, paragraphs 3,7 page 10, paragraph 3 page 11, paragraphs 2,3 page 18, paragraph 3	1-16
A	DE 38 06 448 A (ESPE STIFTUNG) 7 September 1989 (1989-09-07) cited in the application column 1, line 56-64 column 3, line 36-61 column 4, line 1-15.53-60 table 1	17-20
A	DE 199 14 975 A (ESPE DENTAL AG) 5 October 2000 (2000-10-05) page 2, line 22-28,44-52 page 3, line 17-21,50-56	1-16
A	EP 0 783 872 A (VOCO GMBH) 16 July 1997 (1997-07-16) cited in the application column 1, line 3-5,32-59 column 2, line 1-12 claims	1,11,12, 15,16
A	WO 00 30953 A (PEUKER MARC ;ESPE DENTAL AG (DE); HAGER GABRIELE (DE); HARTUNG MAR) 2 June 2000 (2000-06-02) cited in the application page 3, line 15 -page 4, line 12 page 6, line 29 -page 7, line 19 claims	1,11,12, 15,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/14721

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4772436	A	20-09-1988	EP 0240643 A1	14-10-1987
			AT 123643 T	15-06-1995
			AU 599096 B2	12-07-1990
			AU 7138387 A	15-10-1987
			BR 8701674 A	12-01-1988
			CA 1309845 A1	10-11-1992
			DE 3751344 D1	20-07-1995
			DE 3751344 T2	07-03-1996
			EP 0241384 A2	14-10-1987
			ES 2019563 T3	01-10-1995
			GR 91300017 T1	15-11-1991
			JP 1708408 C	11-11-1992
			JP 3074573 B	27-11-1991
			JP 63011149 A	18-01-1988
			KR 9005271 B1	27-07-1990
			US 5250352 A	05-10-1993
US 5849068	A	15-12-1998	US 5916498 A	29-06-1999
			US 6126732 A	03-10-2000
			AT 165591 T	15-05-1998
			AU 683050 B2	30-10-1997
			AU 6309194 A	05-01-1995
			CA 2124521 A1	25-12-1994
			CN 1103283 A	07-06-1995
			DE 69409873 D1	04-06-1998
			DE 69409873 T2	27-08-1998
			EP 0631995 A1	04-01-1995
			FI 943016 A	25-12-1994
			JP 7023986 A	27-01-1995
			KR 273953 B1	15-12-2000
			NO 942134 A	27-12-1994
			ZA 9404562 A	20-02-1995
DE 2929121	A	12-02-1981	DE 2929121 A1	12-02-1981
			AT 1336 T	15-07-1982
			AU 534012 B2	22-12-1983
			AU 6061180 A	22-01-1981
			CA 1156679 A1	08-11-1983
			DE 3060667 D1	02-09-1982
			EP 0023013 A2	28-01-1981
			JP 1229597 C	19-09-1984
			JP 56017943 A	20-02-1981
			JP 59005536 B	06-02-1984
			JP 1622085 C	09-10-1991
			JP 2039465 B	05-09-1990
			JP 59010872 A	20-01-1984
			US 4376835 A	15-03-1983
DE 3806448	A	07-09-1989	DE 3806448 A1	07-09-1989
			AT 98973 T	15-01-1994
			DE 58906467 D1	03-02-1994
			EP 0331071 A1	06-09-1989
			ES 2047590 T3	01-03-1994
			JP 2010191 C	02-02-1996
			JP 2147064 A	06-06-1990
			JP 7024685 B	22-03-1995
			US 4927866 A	22-05-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/14721

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19914975	A	05-10-2000	DE 19914975 A1	05-10-2000
			AU 3816500 A	23-10-2000
			WO 0059452 A1	12-10-2000
			EP 1165014 A1	02-01-2002
EP 0783872	A	16-07-1997	DE 29600523 U1	21-03-1996
			EP 0783872 A2	16-07-1997
WO 0030953	A	02-06-2000	DE 29821193 U1	30-03-2000
			AU 5176401 A	14-03-2002
			WO 0030953 A2	02-06-2000
			EP 1133435 A2	19-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14721

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K6/02 A61K6/083 C03C3/095 C03C3/068

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 772 436 A (TYSZBLAT MICHELE) 20. September 1988 (1988-09-20) Spalte 3, Zeile 45-48 Spalte 4, Zeile 1-4 Spalte 5, Zeile 12-19 Spalte 6, Zeile 60-65 Spalte 7, Zeile 60-67	1-7, 17-20
X	US 5 849 068 A (BAYER GERHARD ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Spalte 6, Zeile 66 -Spalte 7, Zeile 42 -/-	1-8, 17-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Böhm, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 29 29 121 A (ESPE PHARM PRAEP) 12. Februar 1981 (1981-02-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absätze 1,3 Seite 4, Absätze 2,3 Seite 7, Absatz 2 Seite 9, Absätze 3,7 Seite 10, Absatz 3 Seite 11, Absätze 2,3 Seite 18, Absatz 3	1-16
A	DE 38 06 448 A (ESPE STIFTUNG) 7. September 1989 (1989-09-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 56-64 Spalte 3, Zeile 36-61 Spalte 4, Zeile 1-15.53-60 Tabelle 1	17-20
A	DE 199 14 975 A (ESPE DENTAL AG) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Seite 2, Zeile 22-28,44-52 Seite 3, Zeile 17-21,50-56	1-16
A	EP 0 783 872 A (VOCO GMBH) 16. Juli 1997 (1997-07-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 3-5,32-59 Spalte 2, Zeile 1-12 Ansprüche	1,11,12, 15,16
A	WO 00 30953 A (PEUKER MARC ;ESPE DENTAL AG (DE); HAGER GABRIELE (DE); HARTUNG MAR) 2. Juni 2000 (2000-06-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 15 -Seite 4, Zeile 12 Seite 6, Zeile 29 -Seite 7, Zeile 19 Ansprüche	1,11,12, 15,16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

ru/EP 01/14721

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4772436	A	20-09-1988	EP 0240643 A1 14-10-1987
		AT 123643 T 15-06-1995	
		AU 599096 B2 12-07-1990	
		AU 7138387 A 15-10-1987	
		BR 8701674 A 12-01-1988	
		CA 1309845 A1 10-11-1992	
		DE 3751344 D1 20-07-1995	
		DE 3751344 T2 07-03-1996	
		EP 0241384 A2 14-10-1987	
		ES 2019563 T3 01-10-1995	
		GR 91300017 T1 15-11-1991	
		JP 1708408 C 11-11-1992	
		JP 3074573 B 27-11-1991	
		JP 63011149 A 18-01-1988	
		KR 9005271 B1 27-07-1990	
		US 5250352 A 05-10-1993	
US 5849068	A	15-12-1998	US 5916498 A 29-06-1999
		US 6126732 A 03-10-2000	
		AT 165591 T 15-05-1998	
		AU 683050 B2 30-10-1997	
		AU 6309194 A 05-01-1995	
		CA 2124521 A1 25-12-1994	
		CN 1103283 A 07-06-1995	
		DE 69409873 D1 04-06-1998	
		DE 69409873 T2 27-08-1998	
		EP 0631995 A1 04-01-1995	
		FI 943016 A 25-12-1994	
		JP 7023986 A 27-01-1995	
		KR 273953 B1 15-12-2000	
		NO 942134 A 27-12-1994	
		ZA 9404562 A 20-02-1995	
DE 2929121	A	12-02-1981	DE 2929121 A1 12-02-1981
		AT 1336 T 15-07-1982	
		AU 534012 B2 22-12-1983	
		AU 6061180 A 22-01-1981	
		CA 1156679 A1 08-11-1983	
		DE 3060667 D1 02-09-1982	
		EP 0023013 A2 28-01-1981	
		JP 1229597 C 19-09-1984	
		JP 56017943 A 20-02-1981	
		JP 59005536 B 06-02-1984	
		JP 1622085 C 09-10-1991	
		JP 2039465 B 05-09-1990	
		JP 59010872 A 20-01-1984	
		US 4376835 A 15-03-1983	
DE 3806448	A	07-09-1989	DE 3806448 A1 07-09-1989
		AT 98973 T 15-01-1994	
		DE 58906467 D1 03-02-1994	
		EP 0331071 A1 06-09-1989	
		ES 2047590 T3 01-03-1994	
		JP 2010191 C 02-02-1996	
		JP 2147064 A 06-06-1990	
		JP 7024685 B 22-03-1995	
		US 4927866 A 22-05-1990	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

ru/EP 01/14721

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 19914975	A	05-10-2000	DE	19914975	A1		05-10-2000	
			AU	3816500	A		23-10-2000	
			WO	0059452	A1		12-10-2000	
			EP	1165014	A1		02-01-2002	
EP 0783872	A	16-07-1997	DE	29600523	U1		21-03-1996	
			EP	0783872	A2		16-07-1997	
WO 0030953	A	02-06-2000	DE	29821193	U1		30-03-2000	
			AU	5176401	A		14-03-2002	
			WO	0030953	A2		02-06-2000	
			EP	1133435	A2		19-09-2001	